

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報(A)

平5-508424

⑬ 公表 平成5年(1993)11月25日

⑭ Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	審査請求有	⑮ 公表 平成5年(1993)11月25日
C 09 C 3/08	PBV	6904-4J	予備審査請求有	部門(区分) 3(3)
1/40	PBC	6904-4J		
1/62	PBM	6904-4J※		

(全 10 頁)

⑯ 発明の名称 着色した金属質の顔料

⑰ 特 願 平2-513771

⑱ 翻訳文提出日 平4(1992)3月19日

⑲ 出 願 平2(1990)9月14日

⑳ 国際出願 PCT/US90/05236

㉑ 国際公開番号 WO91/04293

㉒ 国際公開日 平3(1991)4月4日

優先権主張 ㉓ 1989年9月20日 ㉔ 米国(US) ㉕ 409,828

⑳ 発 明 者 ミカリー、フオートウナト、ジ アメリカ合衆国、ペンシルヴェニア、ベスレヘム、エドナ・テラス
エイ 3244

㉑ 出 願 人 シルバーライン マニユファク アメリカ合衆国、ペンシルヴェニア、タマカ、ホームタウン、ルー
チャリング カンパニー イン ラル・デリバリー 2
コーポレーテッド

㉒ 代 理 人 弁理士 中島 司朗

㉓ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CA, CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES
(広域特許), FI, FR(広域特許), GB(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許)

最終頁に続く

請求の範囲

請求項1. 破片と、その上に保持されて固体着色剤を包み込んだ重合体マトリックスとの組み合わせから成ることを特徴とする着色した顔料。

請求項2. 前記破片は金属破片であることを特徴とする請求項1記載の着色した顔料。

請求項3. 前記金属破片はアルミニウム片からなることを特徴とする請求項2記載の着色した顔料。

請求項4. 前記重合体と着色剤の重量は前記組み合わせの4%から25%であることを特徴とする請求項2記載の着色した顔料。

請求項5. 前記重合体と着色剤との比は、重合体10%：着色剤90%から重合体90%：着色剤10%の間であることを特徴とする請求項2記載の着色した顔料。

請求項6. 前記重合体と着色剤の重量は前記組み合わせの4%から25%であることを特徴とする請求項3記載の着色した顔料。

請求項7. 前記重合体と着色剤の比は、重合体10%：着色剤90%から重合体90%：着色剤10%の間であることを特徴とする請求項3記載の着色した顔料。

請求項8. 前記金属破片は亜鉛からなることを特徴とする請求項2記載の着色した顔料。

請求項9. 破片は亜鉛、真鍮、青銅、及び金のうちのいずれかであることを特徴とする請求項2記載の着色した顔料。

請求項10. 破片は雲母片であることを特徴とする請求項1記載の着色した顔料。

請求項11. 前記重合体はポリビニルブタチオール樹脂(polyvinyl butyral resin)、ビニルアセタール重合体(vinyl acetal polymers)、ブチラール(butyrals)、ビスフェノールグリシジルエーテル(bisphenol glycidyl ether)タイプのエポキシ樹脂(epoxy resin)、ロジンマレイン酸共重合体樹脂(resin maleic copolymer resin)、カルボキシル(carboxyl)の役目を果たすアクリル(acrylics)、スチレン/無水マレイン酸共重合体(styrene/maleic anhydride copolymers)

、アルキル基を導入した(alkylated) ビニールピロリドン共重合体(vinyl pyrrolidone)のうちのいずれかであることを特徴とする請求項1記載の着色した顔料。

請求項12. 請求項1記載の顔料と、それに応じた有機溶媒からなることを特徴とするコーティング成分。

請求項13. 請求項3記載の顔料と、それに応じた有機溶媒からなることを特徴とするコーティング成分。

請求項14. 前記有機溶媒は石油スピリッツからなることを特徴とする請求項13記載のコーティング成分。

請求項15. 金属破片を低級アルコールに混ぜ合わせる第1ステップと、前記第1ステップでできた混合物に重合体マトリックスに包み込まれた着色剤を加える第2ステップからなることを特徴とする金属質顔料の製造方法。

請求項16. 前記低級アルコール中の前記金属破片の濃度は重量5%未満であることを特徴とする請求項15記載の金属質顔料の製造方法。

請求項17. 含まれる水の量が5重量%未満であることを特徴とする請求項15記載の金属質顔料の製造方法。

請求項18. 着色された金属質顔料は石油スピリッツを含んだ前記混合物から分離されることにより得られることを特徴とする請求項15記載の金属質顔料の製造方法。

請求項19. 石油スピリッツにアルミニウム片を混ぜ合わせる第1ステップと、アルミニウム片と石油スピリッツの混合物を、水と混じり合う低級アルコール中に分散させる第2ステップと、そこに、着色PBLを加える第3ステップと、アルミニウム片を着色する第4ステップとからなることを特徴とする金属質顔料の製造方法。

請求項20. 請求項19の方法と着色されたアルミニウム片を石油スピリッツへ移すことを有していることを特徴とする金属質顔料の製造方法。

請求項21. アルミニウム片と石油スピリッツの濃度をアルコール中で5重量%未満に保つステップを含むことを特徴とする請求項19記載の金属質顔料の製造方法。

請求項22. 着色されたPBLは水中に分散した5%から10%の固形物を含むこ

とを特徴とする請求項1に記載の金属質顔料の製造方法。

要約

1. 発明の名称

着色した金属質の顔料

発明の背景

2. 発明の分野

本発明は金属質の (metallic) 顔料に関するもので、そして特に、表面塗装 (コーティング) に適した着色した金属質の顔料の製造方法とその製品に関するものである。

3. 従来の技術

塗装業界では仕上げ塗装に金属光沢を出すため、金属質の顔料、特にアルミニウム質の顔料 (aluminum pigment) が広く使用されている。その仕上げ塗装に着色を施す方法として現在とられているのは、金属顔料と透明若しくは特定の電磁波を透過させる (transparent, 以下単に「透明」と言う) 着色顔料とを適当な溶媒中に分散させる方法である。この方法は自動車用の仕上げ塗装用として広く受け入れられており金属光沢のある、興味を引く様々な色が人気を集めている。

技術的にはかつて、アルミニウム質の顔料の表面に酸化鉄 (iron oxide) を析出させた上で、その薄片状 (flake) になったアルミニウムに着色を施すことによって、薄片を金色に着色する方法が可能となったが、製造方法はかなり複雑であった。又、U. S. P. No. 4,328,042 には、アルミニウム片の表面にペンタカルボニル鉄 (iron penta-carbonyl) を蒸気沈着させ、その酸化によって酸化鉄と二酸化炭素とにし、最終的に薄片を着色するという金属質の顔料の着色方法が開示されている。この場合、薄片の色は、着色過程の諸条件や、酸化鉄の層の厚さによって異なる。さらに、U. S. P. No. 4,158,074 には、所定の金属塩と脂肪性アミン (aliphatic amine) とを含む弱アルカリ溶液に、細かく分割されたアルミニウムを浸し、そのアルミニウムを溶液から分離させることによって着色した粉末アルミニウムを得る方法が開示されている。しかし、まだこの金属質の顔料

の着色を商業的に受け入れられるだけ安価なものにしなければならないという課題が残されている。

従って、本発明の目的は、透明着色顔料を分散させる必要なく、表面コーティングに所望の金属光沢を持たせ得るような着色した金属質の顔料、中でもアルミニウム質の顔料の製造方法を提供することである。

さらにもう一つの目的は、明確に性質がタイプ分けされた着色したアルミニウム質の片性 (flake) 顔料を容易に生産可能な形で非可逆的に製造する方法を提供することである。

発明の要約

本発明は表面コーティングとして使用されるのに適した金属質の顔料の着色に關し、特に所望の金属光沢と色彩とを有する金属粒子を得る方法を開示している。

重合体や共重合体で包み込まれた顔料粒子によって、アルミニウム片などの金属粒子を着色するための実験的アプローチがなされた。ここで、包み込まれた顔料粒子は、U. S. P. No. 4,665,107 の「Pigment Encapsulated Latex Aqueous Colorant Dispersions」に記載されているタイプのもので、米国のニュージャージー州ブルームズバークの Koh-I-Noor Rapidograph 社によって販売されている。これを、以下 PEL とする。このアプローチの長所は、粒子を包み込むための重合体マトリックス (polymer matrix) に、金属片の表面に直接作用するような構造を持たせることによって、顔料粒子の性質に関係なく、うまく組み合わせることである。すべての粒子が同一であるこのコロイド分散の安定性は、粒子全てが同じイオン電荷を持ち、互いに反発し合うというクーロン斥力から生み出されるようである。逆に粒子の電荷が低かったり互いに正反対の電荷を持っていたりすると不安定性が生じる。

2つの異なるタイプの分散粒子間の相互作用としては、異種の粒子同士は凝集 (flocculation) を防ぐため安定していると同時に、異種粒子間では不安定である必要がある。さらに、全ての物質間に存在する基本的引力であるファンデルワース引力の理論から、表面の曲率の小さい粒子、すなわち着色顔料粒子と、平面的な粒子、すなわち金属片との間の引力が2つの小さい粒子間の引力よりも強いことが考えられる。又、この理論から、着色顔料と金属顔料双方が同じイオン電荷を持ちながら、着色顔料の電荷を、着色顔料間を安定させる程度に高く、かつアルミニウム片に対しては不安定であり得るだけ低くコントロールできるということが推測される。

この考えが正しいかどうかを確かめるため、粉末アルミニウムと3Aイエロー (黄色、以下「イエロー」と言う) PEL とイエロー顔料の電気泳動による運動性—これは粒子電荷の符号や大きさの尺度である—が、pH の関数として水中で

実験された。この時のイエロー顔料と、P E Lとして使われた顔料はチバガイギー社 (Ciba-Geigy) の Y T-9 15-D、モナストラルイエロー (Monastral Yellow) であった。この実験が水中で行われたのは、粒子電荷の符号と大きさが p h 値を変換することによって都合よくコントロールされるからである。この実験結果から、すべての粒子は p h の関数として負電荷を持つが、アルミニウムだけは 3 未満の p h 値で正電荷を持つことが分かった。そこで、イエロー P E L とイエロー顔料は、異なる p h 値で別々に、水中で分散したアルミニウムに加えられた。その結果は、アルミニウム粒子の沈澱作用後の上澄み液を観察することによって評価された。透明な上澄みと色のついた上澄みは、それぞれアルミニウム顔料が効果的あるいは非効果的に着色された結果であると解釈された。

実験でアルミニウム粒子の着色が生じたのは P E L とイエロー顔料の p h 値が両方とも 2 であった場合で、そのときにはアルミニウムの方は正電荷を、イエロー P E L とイエロー顔料の方は負電荷を持った。イエロー顔料が p h 値 4 で加えられた場合にも部分的に着色が検出された。このときは、アルミニウムもイエロー顔料も負電荷を持っていたが、イエロー顔料の電荷は低いものであった。分散したアルミニウム顔料を着色するため p h 値を上げていくと、P E L の方はアルミニウム粒子と共に残ったが、イエロー顔料の方は緩やかに沈降することによって再びゆくゆくと分散を始めた。これらの実験から、アルミニウム顔料の最初の着色は表面電荷を調整することで可能となるが、着色の逆行を防ぐためには粒子を包み込むための重合体 (polymer) の結着が不可欠であり、アルミニウム顔料の明確にタイプ分けされた製剤が必要である。

本発明の実施例には、金属片と、その上に保持されていて固体の着色剤を包み込んでいる重合体マトリックスとの組み合わせから成る着色された金属質の顔料が示されている。

その重合体と着色剤は上記組み合わせの重量の約 4 % から 25 % であれば好都合である。

重合体と着色剤の好ましい比は重合体 10 % : 着色剤 90 % から、重合体 90 % : 着色剤 10 % の範囲である。

アルミニウム以外に金属片材料として使われるのは亜鉛、真鍮、青銅、金な

どである。

重合体マトリックスは、ポリビニルブチラール樹脂 (polyvinyl butyral resin)、ビニールアセタール重合体 (vinyl acetal polyacetal)、ビスフェノールグリシジルエーテル (bisphenol glycidyl ether) タイプのエポキシ樹脂 (epoxy resin)、ロジンマレイン酸共重合体樹脂 (rosin maleic copolymer resin)、カルボキシル (carboxyl) の役目を果たすアクリル (acrylics)、ステレン/無水マレイン酸共重合体 (styrene/maleic anhydride copolymers)、アルキル基を導入した (alkylated) ビニールピロリドン共重合体 (vinylpyrrolidone copolymers) のうちのいずれか一つの重合体で形成されるのが望ましい。本発明の別の実施例によるコーティングの成分は、着色された金属顔料とそれに適した有機溶媒からなり、その溶媒は石油スピリッツ (mineral spirits) を含んでいることが望ましい。

本発明はさらに、以下のステップから成る金属質顔料の着色方法も提供している。

第 1 ステップ、金属片を低級アルコール (lower alcohol) に浸せしめ合わせる。

第 2 ステップ、第 1 ステップでできた混合物に重合体マトリックスで包まれた着色剤を加える。

上記低級アルコール中の金属片は濃度 5 % 未満であることが望ましい。また、水分の含有量は 5 % 未満であることが望ましい。

本発明の好ましい実施例の説明

まず、P E L を使って金属質顔料を着色する実験の条件として次の 3 つの点を考慮する必要がある。1 つは、P E L は現実には水中での分散によってのみ供給されることである。もう 1 つは、アルミニウム顔料等の金属質顔料は石油スピリッツ中に、通常ペースト状で供給され、水との接触は最小限しかないことである。最後は、水は石油スピリッツ中ではほんの僅かしか溶けないということである。これら 3 つの点から着色の過程で水にも石油スピリッツにも溶解するような中間溶媒が必要とされる。第 2 溶媒相が存在すればそれによって着色粒子と金属質顔料との直接の相互作用が阻止されるからである。一般に、分子の極性が低下するにつれて、水への溶解度は低下し、他方石油スピリッツでの溶解度は高まる。異

なった長さの鎖をもつアルコール系は、その分子の鎖の長さの関数として与えられる体系的かつ有用性の高い極性故に、又、安価で周囲の環境を考えると比較的安全であるために中間溶媒として評価された。

アルミニウム顔料の着色は次のように行われた。まず本願の出願者であるペンシルバニア州ホームズタウンの Silverline Manufacturing 社によって製造・販売されているスパークル・シルバー 3000 AR アルミニウムペースト (Sparkle Silver 3000 AR Aluminum Paste) 等のような市販レベルのアルミニウム顔料を 10 cc のアルコールの入った試験管に入れ、30 秒間振って混ぜあわせた。次に、水に 10 % 分散させた P E L を、アルミニウム顔料を分散させたそのアルコールに加え、数分間断続的に振って混ぜあわせた。そしてその試験管を約 2 時間直立させてアルミニウム顔料を完全に沈澱させた。沈澱の高さに応じて上澄みの透明度が記録された。沈澱の高さはアルミニウム粒子間の相互作用の程度の関数としてのアルミニウム顔料の濃縮濃度を示す。上澄みが透明になった原因は、P E L がアルミニウム片を着色し、それよりも大きなアルミニウム粒子に定着したか、あるいは P E L が凝集 (flocculate) してその大ききの粒子になって沈澱したかのいずれかである。程度の異なる色に上澄み液が着色されたことは、P E L 粒子がアルミニウム片と部分的にしか相互作用しなかったか、あるいは全く作用しなかったことを示している。上澄み液の透明度は一般に "C" (透明) と、"P C" (一部透明) と、"U C" (不透明) の 3 つの定義に従って判断される。

次に示す一連の実験は、それぞれ異なる溶媒中で着色されたアルミニウム顔料の非逆行性を調べるため、着色のステップに引き続いて行われた。システム中の大部分の水を取り除くために必要な最初の実験は上澄みを他の基へ移し、その後着色ステップで使われた純溶媒を充たすことであった。それによってアルミニウム顔料は再び沈澱を始め、その高さ上澄みの透明度の観察が行われた。そしてこの作業は石油スピリッツに置き換えたり、n-ブタノール (n-butanol) やトルエン (toluene) 等の溶媒を加えて繰り返された。アルミニウム顔料の着色の程度は、巻いた針金でマイラーフィルムに石油スピリッツの中でできたペースト状アルミニウムにしたたらず (making wire wound drawdowns on mylar film of

the aluminum paste prepared in mineral spirits.) ことによって評価された。溶媒として選んだものは、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノールのような水と混和しやすい低級アルコール類である。

実験例 1

アルミニウムペーストへの着色の最初の実験は n-ブタノール溶媒とスパークルシルバー 3000 AR アルミニウムペーストを使って行われた。n-ブタノールは水に対して 10 % という限られた溶解度を持つ反面、石油スピリッツとは混和され易い性質のため、使用された。アルミニウムペーストがまず、ブタノール中に分散され、次にイエロー P E L である 3 A が加えられて数分間攪拌された。沈澱後の上澄みの観察によってアルミニウム粒子が着色されたことが分かった。着色されたアルミニウムは次に石油スピリッツへ移され、その時の沈澱物から、これらの条件でアルミニウム粒子がイエロー P E L によって不可逆的に着色されたことが明らかになった。イエロー顔料を使って同じ作業を行っても、アルミニウム顔料は着色されなかった。同一の実験がブルー (blue) P E L を使って行われ、同一の結果が得られた。

実験例 2

スパークルシルバー 3000 AR アルミニウムペーストを、P E L を分散させた n-ブタノール中で着色する際の条件を決定するために種々の実験が行われた。その結果、アルミニウム質の顔料の着色の程度は主にブタノール中の水の濃度によって決定することが判明した。ブタノール中の濃度が 5 % 以上のときは着色は殆ど起こらなかった。アルミニウム質の顔料の着色の程度に及ぼした影響を与える一つの要因は不安定性、つまり水の濃度の高いブタノール中に分散した P E L が凝集することである。P E L 着色剤は固体率約 10 % の水分散体であるので、ブタノール中のアルミニウム顔料の濃度は、十分な量の P E L 粒子を使って良質の色を得るためには 5 % 未満に保たなければならない。顔料を着色するための水の濃度は P E L の製剤化から、水を蒸発させることで調整され、その結果 P E L は固体化が促進される。尚、水は直接、アルミニウムと P E L アルコールのスラリー (slurry) に加えられても良い。

実施例3

2-ブタノール、タルトブタノール(tart-butanol)、イソプロパノール、n-プロパノール、エタノール等の一連の溶媒が、中間着色溶媒として評価された。その目的は高濃度のアルミニウムペーストを効果的に着色するために、異なった種類の溶媒を調べることである。その結果、プロパノールが水と石油スピリッツの両方に選んだ溶媒であり、色の鮮明度の点から言えば、少なくとも質的には最も望ましい効果を生じるため、一次溶媒として選ばれた。Koh-I-Noor Rapidograph社による多様なP.E.L.の転写作成のために中間着色溶媒としてn-プロパノールとイソプロパノールを使って体系的な着色実験が行われた。

実施例4

n-プロパノールを使って濃度5%のアルミニウムペーストを着色した実験をもとにして、4%~25%の範囲の固体P.E.L.を使ってスパークルシルバー3000ARアルミニウムペーストをいろいろなレベルの色に着色するためにブルーとイエローのP.E.L.(5A)が使われた。次にその着色されたアルミニウムペーストは石油スピリッツに移され、その沈殿物がマイラーフィルム上に置かれて、相対的な色質を決めるために観察された。その結果、色質はP.E.L.の濃度が15%に達するまでは増加し、それ以上になると低下することが分かった。Silverline Manufacturing社のスパークル・シルバー3000ARアルミニウムペーストとツフラカTM3645(Tufflake TM3645)の、アルミニウムペーストのイソプロパノール中でのP.E.L.濃度の関数として、異なったP.E.L.濃度のために新たに付け加えられた実験から、P.E.L.の濃度を25%以上にすることによってより高い色質の鮮明度が得られるが、P.E.L.の凝縮の程度は固体分の率の増加につれて増えやすいことが判明した。この後者の事実は、着色されたアルミニウム顔料の安定性に対する問題点を呈した。

4%から25%のP.E.L.濃度で着色されたアルミニウムペーストの定電顕微鏡写真(SEM)が撮影された。そのうち拡大倍率の高いものや低いもの、色質レベルの高いものや低いものの代表的なSEMが図1から4に示されている。その結果、P.E.L.はn-プロパノール中で着色し、次に石油スピリッツに移されるという条件の下でアルミニウム片に付着するということが判明した。さらに、

使われた添加物も示されている。残りの欄はすすぎ用溶媒の種類と沈殿の高さと上澄みの透明度を示している。

表Ⅱ-1、Ⅱ-2、Ⅱ-3に示されたこの実験結果は、n-プロパノールとイソプロパノール中に分散されたスパークルシルバー3000ARと、Tufflake3645アルミニウムペーストを使って種々のP.E.L.濃度によって種々の条件の下に行われた着色実験の要約である。表Ⅱに示す実験結果は、種々のP.E.L.の分散の評価と、アルミニウム顔料の着色を非可逆的にするために必要な条件を細分化するための実験を記録したものである。しかしながら、ある傾向が観察され、さらに別の実験が必要となった。重要と認められた条件(変数)は、アルミニウムペーストに対するP.E.L.の濃度と割合、そしてプロパノール中に溶解した水とオレイン酸(oleic acid)の濃度である。表Ⅱの実験結果は、沈殿物の着色の濃度と、さらにスパークルシルバー3000ARとツフラカ3645アルミニウム顔料の両方を非可逆的に異なった程度で着色するために包み込んでカプセル化するための材質としての様々な重合体から成るP.E.L.製剤を示している。このことから、スパークルシルバー3000ARとツフラカ3645アルミニウム顔料はそれぞれ異なった表面特性を持ち、プロパノール中の水とオレイン酸の濃度に応じて異なった反応を示すことが確認された。通常使用される顔料は無機又は有機の顔料である。

これまでに使用可能であったのは、二酸化チタニウム(titanium dioxide)、サンケミカル社(Sun Chemical)のサンファーストブルー(Sunfast Blue)、アメリカン・ホシエ社(American Hoechst)のホスタパーム・レッド(Hostaperm Red)、ケミカル社(Cheical)のサンファースト・グリーン(Sunfast Green)、チバガイギー社(Ciba-Geigy)のアーガジン・オレンジ5R(Irgazin Orange)、チバガイギー社(Ciba-Geigy)のモナストラール・ゴールド(Monastrol Gold)YT-915-Dと同YT-915-Dである。

実施例5

一貫した結果と良質の色質と着色の非可逆性が得られたのは、着色中間溶媒としてのイソプロパノールとES2-3系のP.E.L.を使って着色した場合であった。すべてのケースの結果から推えることは、着色溶媒の上澄みが透明であった程

アルミニウムの表面に、着色時にP.E.L.の分散の安定性の関数であると思われるP.E.L.の凝縮が起こることが判明した。このことから、着色の程度はP.E.L.とアルミニウムの表面電荷と関連があり、又アルミニウムに付着するP.E.L.の非可逆性の程度はP.E.L.に存在する重合体の性質と関係があることが考えられる。

実施例5

P.E.L.に関する別の実験のため、アルミニウムペーストの着色条件、中でもスパークル・シルバー3000ARとツフラカ3645アルミニウムペーストの着色条件が評価された。着色の程度と非可逆性を評価するためにとられたのは、以下のような方法である。

標準的な手順に従って0.5gのアルミニウムペーストを10ccのn-プロパノールかイソプロパノール中に分散させ、5%から10%の固体率の分散した0.5ccのP.E.L.のスラリーに加えた。次にその混合物を試験管の中で1~2分ふり混ぜ、アルミニウム片を沈殿させ上澄み液の濃度とアルミニウムの沈殿の高さを記録した。次に上澄み液をビレットを使って他の器に移し、新たに10ccのプロパノールを加え、振り混ぜ沈殿させた。沈殿の高さと上澄みの濃度を記録した後、上澄みを取り除き、かわりに10ccの石油スピリッツを加えた。その時の沈殿物を2、3滴取り、マイラーフィルムの上へのせ、色質を観察し、沈殿の高さと上澄みの濃度を記録した。次にn-ブタノールと、トルエンを使ったいくつかのケースでアルミニウム顔料の色質の安定性が評価された。この標準的方法以外の方法として、アルミニウムペーストやP.E.L.分散の濃度を変えたり最初の着色段階でプロパノールに異なった添加物を加える等のバリエーションが含まれる。

着色の実験結果が表Ⅱ-1、Ⅱ-2、Ⅱ-3に示されている。これらの実験用に使われたP.E.L.は表Ⅱに示されている。表Ⅱに示された結果は全て10ccの溶媒を使って、試験管の中で行われた。表Ⅱ系の各欄の意味は次のようである。一番目はアルミニウムペーストのタイプと重さを示している。二番目は分散したP.E.L.顔料のタイプと重さを示している。三番目の冒頭は着色溶媒の名前であり、カッコ内は沈殿の高さを示し、上澄みの透明度を、既述のC-透明、PC-部分的透明、UC-不透明、のいずれかで表している。そしてさらに、着色段階で

合でも、水が、アルミニウム顔料に付着する色素の質を調節する一因であったことである。このことから、イソプロパノール中の水の濃度がP.E.L.分散の安定性に影響を与え、P.E.L.粒子の部分的凝縮が色質を低下させることを示している。

数々の着色実験を通じて、着色段階で上澄み液が透明になることが必ずしもアルミニウム顔料の効果的な着色につながるとは限らなかった。これらのデータを解釈すると、着色のメカニズムはD.E.L.P.E.L.粒子の安定性によって大きく左右されることになる。というのは、P.E.L.粒子の凝縮は上澄みを透明にし、アルミニウム片上に付着した色素の質を低下させるからである。それゆえにD.E.L.P.E.L.の分散の安定性は種々の条件下でn-プロパノールを使って評価され、その結果は表Ⅱ-1からⅡ-9に要約されている。表Ⅱの第1欄には、10ccの上澄み溶媒に沈殿したアルミニウムペーストのタイプと重さが示されており、二番目には、上澄みに分散したP.E.L.顔料の種類と重さが示されている。表Ⅱ-1とⅡ-2の3、4番目の欄にはそれぞれの溶媒中での安定度を示している。同表の五番目には粒子の安定度の尺度である、沈殿後のP.E.L.粒子の分散の有無を示している。表Ⅱ-3からⅡ-9の第3、4、5番目は、n-プロパノールに異なった濃度で水を加えた場合の安定度を示している。この安定度は、S-安定、PS-部分的に安定、SS-わずかに安定、US-不安定、という記号で表現されている。

顔料の濃度は金属を重量基準(loadings)にして最小1%から最大99%まで変化し得る。平均濃度が顔料10%~30%に対してアルミニウム顔料90%~70%の範囲である場合に最も効果的であることが判明した。

これらのデータは次のように要約される。どのP.E.L.粒子も水が存在していればn-プロパノール中では一層安定する。これは、一般に重合体粒子が低級アルコール濃度の関数としての電荷の喪失を受けやすいからであると思われる。この変化は低表面電荷のため常に不安定性につながる。オレンジ色(橙)の着色料はアルミニウムを、広範囲の濃度の水を含んだプロパノールでほどよく着色する一方で、金色の着色料を包み込んだP.E.L.の方はより濃度の高い水と、さらにラウリル硫酸塩ナトリウム(sodium laurylsulphate)のような表面活性剤を必要とすることがわかった。またP.E.L.の分散の時間が経つとともに不安定性を増すこ

とによって証明されたようにゴールド（金色）の着色料の分散によって時間とともにその表面の性質が変化すると考えられる。この不安定さはおそらくPEL粒子がアルミニウム片の表面で凝結することが原因であり、着色されたアルミニウム原料の色質の低下につながる。

PEL分散の安定性と着色の結果から、 n -プロパノール中に分散した3AXL27 PEL粒子とアルミニウム片との相互作用の度合いは、プロパノール中の水の濃度の関数であることがわかる。水の濃度はさらにPEL粒子とアルミニウム片の表面電荷に影響を与える可能性がある。そこでスパークルシルバー3000ARとツフスカ3645アルミニウムペーストの電気泳動の運動性がプロパノール中で、0%から15%の濃度の水の関数として測定された。その結果、金色とオレンジ色の着色料は互いに異なり、両方とも濃度0%の水では負電荷を持ち、10%の場合は正電荷を持った。スパークルシルバー3000ARとツフスカ3645アルミニウムペーストの両者が異なった安定性を示したことから、アルミニウムペーストのタイプが異なれば、表面の性質も異なることが分かる。

アルミニウム片への着色のメカニズムは、アルミニウム粒子とPEL粒子の両方に共通の状態を作り出すことによって同様の粒子間すなわちアルミニウムとアルミニウム、PELとPELの間を安定させ、異種の粒子間すなわちPELとアルミニウム間を不安定にすることである。安定性の程度の違いを、PELとアルミニウム原料の粒子の表面電荷によって調節することが提案されている。それゆえに着色はアルミニウムとPELの粒子が互いに正反対の電荷を持つか、又は一方の粒子、できればPEL粒子が少なくとも低い電荷を持つときに起こると考えられる。この電荷をコントロールしていると思われるパラメータはアルミニウムペーストの濃度とタイプ、そしてプロパノール中の水の濃度である。着色の間に存在する必須条件を決定するために、濃度とタイプの異なったアルミニウム片から得られた上塗り液中で分散したPELの電気泳動の運動性と安定性を調べる目的でいくつかの実験が行われた。これらの結果は、着色の実験から得られた結果と一致した。

この調査の目的は、PEL原料とアルミニウム片との相互作用が最大であるための条件と、これらの条件と着色方法の可逆性との関係性を評価することであった。

実験は主に、これまでに製剤化されたPELの分散を使って行われた。概して言えば、スパークルシルバー3000ARとツフスカ3645アルミニウムペースト等を着色するためには効果的であったが、種々の溶媒における保存期間や不可逆的着色の面でいくつかの問題点が見られた。最近のES2-3 PEL原料では、種々の着色原料に対して着色特性を含むあらゆる点で改良が見られる。しかしながら、このPELはスパークルシルバー3000ARアルミニウムペーストよりもツフスカ3645アルミニウムペーストの方をより効果的に着色すると考えられる。

上記の着色技術を用いることによって雲母(mica)などの他の材質でも着色がなされることが判明した。15.0gの白い雲母、-325網目を通過するぬれた粒子(mesh wet ground)を45.0gのイソプロパノール中に分散させ、そこに50.0gのPELと0.03gのEpiscure 874を加えた。これらすべての成分はスラリーされ、反応を起こした。着色された材質は蒸まり、その結果、雲母片に色素が付着した。同様の作業によって亜鉛片への着色も行われた。溶媒実験によって n -プロパノール、トルエン、エチルアセトンに十分な溶媒抵抗が見られた。メチルエチルケトン(methyl ethyl ketone)中では若干の色落ちが見られた。

本発明はある程度特定して述べられているがここで開示されたのは単に一例であって構成の細部における数々の変更や部分的な組み合わせや入れ替えは本発明の範囲と主旨から逸脱しない限り可能であることは言うまでもない。

このように本発明の範囲は上記実施例によってではなくそこに添付された請求の範囲に限定される。

表 I
PEL一覧表

PEL	配合日	原料
3AXL27 オレンジ	10/02/87	チバ ガイザー アーガジン オレンジ SR
3AXL272XG イエロー	9/19/87	チバ ガイザー モナストラル ゴールド YT-815-D
BEC-4 イエロー	12/14/87	"
BEC-2 イエロー	1/18/88	"
BEC U1-2 イエロー	1/28/88	"
BEC U1-4 イエロー	1/28/88	"
SEB 1-4 イエロー	2/2/88	"
SEB 1-3 イエロー	2/2/88	"
BEC-6 イエロー	3/0/88	"
BEC-31 イエロー	3/1/88	"
ES2-3 イエロー	4/15/88	"
BEC U1-4 ブルー	1/22/88	サンケミカル サンファースト ブルー 249-1284
BEC U2-4 ブルー	1/25/88	"
SEB 1-4 ブルー	2/2/88	"
SEB 1-2 ブルー	2/2/88	"
SEB 1-3 ブルー	2/2/88	"
ES 2-3 ブルー	3/1/88	"
ES 1-3 ブルー	3/1/88	"
ES2-31 レッド	5/26/88	ホシュ セラニーズ ホスタバーム レッド ESS-02 13-7012
ES2-3 レッド	6/08/88	"
PCA 1815 ゴールド	10/05/87	チバ ガイザー モナストラル ゴールド YT-815-D
PCA 2815 ゴールド	10/06/87	"
PCA 3815 ゴールド	10/06/87	"
PCA 4815 ゴールド	10/06/87	"
PCA 35R オレンジ	10/12/87	チバ ガイザー アーガジン オレンジ SR
PCA 45R オレンジ	10/12/87	"
87-010-03	10/14/87	チバ ガイザー モナストラル ゴールド YT-815-D

表 I-1
アルミニウムペーストの着色

アルミニウムペースト	PEL原料	n -プロパノール	プロパノールによるすすぎ	石油スピリッツ	ブタノールによるすすぎ
3000 0.1g	3AXL27 オレンジ 0.1g	C (1.5)	C (1.5)	C (1.2)	C (1.2)
3645 0.1g	3AXL27 オレンジ 0.1g	C (0.7)	C (0.7)	C (0.6)	C (0.6)
3000 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.25g	C (3.8)	C (2.8)	C (2.3)	C (2.1)
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.25g	C (1.5)	C (1.3)	C (1.3)	C (1.2)
3000 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5g	1% オレイン酸 PC (3.4)	C (4.5)	C (3.0)	C (2.6)
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5g	1% オレイン酸 UC (1.4)	PC (1.4)	C (1.2)	C (1.2)
3000 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5g	0.1% オレイン酸 PC (3.2)	C (3.5)	C (3.0)	C (3.0)
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5g	0.1% オレイン酸 UC (1.7)	C (1.4)	C (1.2)	C (1.2)
3000 0.5g	3AXL272XS イエロー 0.5g	C (3.4)	C (3.5)	C (2.9)	C (2.4)
3645 0.5g	3AXL272XS イエロー 0.5g	PC (1.5)	C (1.3)	PC (1.3)	C (1.2)
3000 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.25g	C (5.0)	C (3.0)	C (2.5)	C (2.4)
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.25g	C (2.4)	C (1.8)	C (1.7)	C (1.7)

表 11-2

アルミニウム ペースト	PEL原料	N-プロパノール	プロパノール によるすすぎ	石油 スピリット	ブタノール によるすすぎ
3000 0.5g	3AXL27 オレンジ 1.0g	UC (6.5)	C (6.9)	C (6.3)	C (5.5)
3645 1.0g	3AXL27 オレンジ 1.0g	UC (2.8)	C (2.8)	C (2.5)	C (2.1)
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.1 Color 0.9 DDI	PC (1.0)	C (1.0)	C (1.1)	C (1.1)
3000 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5 Color 0.5 DDI	PC (5.0)	C (4.7)	C (3.8)	C (4.2)
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5 Color 0.5 DDI	PC (1.8)	C (1.7)	C (1.7)	C (1.6)
3000 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5 Color 0.5 DDI	C (4.5)	C (4.2)	C (3.5)	C (3.4)
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5 Color 0.5 DDI	PC (1.6)	C (1.5)	C (1.5)	C (1.3)
3000 1.0g	3AXL27 オレンジ 1.0g	UC (6.7)	C (7.5)	C (6.2)	C (7.1)
3645 1.0g	3AXL27 オレンジ 1.0g	PC (3.0)	C (2.9)	C (2.7)	C (2.7)
3000 2.0g	3AXL27 オレンジ 1.0g	UC (7.4)	C (8.0)	C (7.5)	C (9.0)
3645 2.0g	3AXL27 オレンジ 1.0g	PC (4.4)	C (4.0)	C (3.6)	C (3.6)
3000 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5 Color 0.5 DDI	0.1% オレンジ酸 PC (4.1)	C (4.8)	C (4.3)	C (3.9)

表 11-3

アルミニウム ペースト	PEL原料	N-プロパノール	プロパノール によるすすぎ	石油 スピリット	ブタノール によるすすぎ
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5 Color 0.5 DDI	0.1% オレンジ酸 PC (1.8)	C (1.8)	C (1.8)	C (1.5)
3000 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5 Color 0.5 DDI	0.1% オレンジ酸 PC (3.5)	C (4.0)	C (3.4)	C (3.1)
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5 Color 0.5 DDI	0.1% オレンジ酸 PC (1.7)	C (1.5)	C (1.5)	C (1.3)
3645 1.0g	PCA1815 ゴールド (1:1) 1.0g	C (2.9)	C (2.4)	C (2.5)	C (2.5)
3645 1.0g	PCA2815 ゴールド (2:1) 1.0g	UC (2.4)	C (2.4)	C (2.3)	C (2.2)
3645 1.0g	PCA3815 ゴールド (3:1) 1.0g	UC (2.5)	C (2.5)	C (2.4)	C (2.3)
3645 1.0g	PCA4815 ゴールド (4:1) 1.0g	UC (1.9)	C (1.9)	C (1.9)	C (1.8)
3645 1.0g	PCA35R オレンジ 5R (3:1) 1.0g	UC (2.0)	C (1.8)	C (2.1)	C (2.0)
3645 1.0g	PCA45R オレンジ 5R (4:1) 1.0g	UC (2.0)	C (1.7)	C (1.8)	C (1.8)
3000 1.0g	PCA1815 ゴールド (1:1) 1.0g	C (5.2)	C (5.6)	C (4.2)	C (4.0)
3000 1.0g	PCA2815 ゴールド (2:1) 1.0g	PC (5.4)	C (6.5)	C (5.0)	C (6.0)
3000 1.0g	PCA3815 ゴールド (3:1) 1.0g	PC (5.5)	C (6.3)	C (5.9)	C (5.4)

表 11-1
3AXL27 PELのn-プロパノール中での安定性

アルミニウム ペースト	PEL原料	N-プロパノール	N-プロパノール -オレンジ酸	再分散
3000 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5g	S		
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5g	SS		有
3000 0.1g	3AXL27 オレンジ 0.1g	US		無
3645 0.1g	3AXL27 オレンジ 0.1g	US		有
3000 0.1g	3AXL27 オレンジ 0.5g	SS		有
3645 0.1g	3AXL27 オレンジ 0.4 DDI 0.1 Color	SS		有
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.1g	US		無
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.25g	US		無
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.25 Color 0.75 DDI	S		
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.1g		0.1% オレンジ酸 US	無
3645 1.0g	3AXL27 オレンジ 0.1g	US		無
3645 1.0g	3AXL27 オレンジ 1.0g	S		

表 11-2

アルミニウム ペースト	PEL原料	N-プロパノール	N-プロパノール -オレンジ酸	再分散
3645 0.1g	3AXL27 オレンジ 0.5g	SS		有
3645 0.5g	3AXL272XS イエロー 0.25g	US		有
3645 0.5g	3AXL275XS イエロー 0.25 Color 0.75 DDI	SS		有
3645 1.0g	3AXL272XS イエロー 1.0g	US		有
3645 1.0g	3AXL272XS イエロー 0.25g	US		有
3645 0.5g	3AXL272XS イエロー 0.5g	US		有
3645 1.0g	3AXL272XS イエロー 0.25 Color 0.75 DDI	SS		有
3000 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5 Color 0.5 DDI		0.1% オレンジ酸 S	有
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.25 Color 0.75 DDI		0.1% オレンジ酸 S	有
3000 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.25 Color 0.75 DDI		0.1% オレンジ酸 S	有
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5 Color 0.5 DDI		0.1% オレンジ酸 S	有

表 III-3
ペイスト3000をプロパノールに加えてできた
上ずみ液中での3AXL27PELの安定性

サンプル	0% 水の濃度	10% 水の濃度	15% 水の濃度
ゴールド (1:1)	US	US	US
ゴールド (2:1)	US	PS	S
ゴールド (3:1)	US	US	S
ゴールド (4:1)	S	S	S
オレンジ 5R (3:1)	S	S	S
オレンジ 5R (4:1)	S	S	S

表 III-4
ペイスト3645をプロパノールに加えてできた
上ずみ液中での3AXL27PELの安定性

サンプル	0% 水の濃度	10% 水の濃度	15% 水の濃度
ゴールド (1:1)	PS	PS	US
ゴールド (2:1)	PS	PS	PS
ゴールド (3:1)	US	US	PS
ゴールド (4:1)	SS	S	S
オレンジ 5R (3:1)	S	S	S
オレンジ 5R (4:1)	S	S	S

表 III-5
0.01%のエアゾールを含んだn-プロパノール中の
3AXL27PELの安定性

サンプル	0% 水の濃度	10% 水の濃度	15% 水の濃度
ゴールド (1:1)	US	US	US
ゴールド (2:1)	US	US	US
ゴールド (3:1)	US	US	US
ゴールド (4:1)	US	US	S
オレンジ 5R (4:1)	S	S	S

表 III-7
0.1%のエアゾールを含んだn-プロパノール中の
3AXL27PELの安定性

サンプル	0% 水の濃度	10% 水の濃度	15% 水の濃度
ゴールド (1:1)	US	US	S
ゴールド (2:1)	US	US	PS
ゴールド (3:1)	US	US	PS
ゴールド (4:1)	US	US	S
オレンジ 5R (4:1)	S	S	S

表 III-5
水の調製としてのn-プロパノール中の3AXL27PELの安定性

サンプル	0% 水の濃度	10% 水の濃度	15% 水の濃度
ゴールド (1:1)	US	US	US
ゴールド (2:1)	US	US	US
ゴールド (3:1)	US	US	US
ゴールド (4:1)	PS	S	S
オレンジ 5R (3:1)	S	S	S
オレンジ 5R (4:1)	S	S	S

表 III-8
n-プロパノール中の3AXL27PELの安定性

サンプル	0% 水の濃度	10% 水の濃度	15% 水の濃度
ゴールド (3:1) 0.1% DAC	US	US	US
ゴールド (4:1) 0.1% DAC	US	US	PS
ゴールド (3:1) 0.1% SLS	US	US	US
ゴールド (4:1) 0.1% SLS	US	US	S
ゴールド (3:1) 0.05% SLS	US	US	US
ゴールド (4:1) 0.05% SLS	US	US	S
ゴールド (3:1) 0.2% SLS	US	US	US
ゴールド (4:1) 0.2% SLS	US	US	PS
ゴールド (3:1) 純プロパノール	US	US	US
ゴールド (3:1) 0.05% SLS	US	US	S
ゴールド (3:1) 0.1% SLS	US	US	S

表 111-9
 n-プロパノール中でのSAXL27PELの安定性

サンプル	0% 水の濃度	10% 水の濃度	15% 水の濃度
ゴールド (3:1) 0.2% SLS	US	US	S
オレンジ 5R 純プロパノール	S	S	S
オレンジ 5R 0.05% SLS	S	S	S
オレンジ 5R 0.1% SLS	S	S	S
オレンジ 5R 0.2% SLS	S	S	S
Formula 87-010-03 純プロパノール	US	US	US
Formula 87-010-03 0.05% SLS	US	US	S
Formula 87-010-03 0.1% SLS	US	US	S
オレンジ 5R 純エタノール	S	S	S
ゴールド (3:1) 純エタノール	US	US	US
ゴールド (3:1) 0.1% SLS エタノール	US	US	US



FIG. 1



FIG. 2



FIG. 3

国际调查报告

International Application No. PCT/US90/05236

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (by examiner under symbol, apply, (insert only) According to International Patent Classification (IPC) as to main technical classification and IPC IPC (5): COBOL 5/34, 5/13 U.S. CL. 523/207, 210; 106/417, 491																																			
2. FIELD OF SEARCH Classification System U.S. 523/207, 210; 106/417, 491																																			
Documents Examined under this Main Technical Classification No. of Inventor's Documents Examined in this Field Subjected to																																			
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category</th> <th>Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to Claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>US, A, 2,017,156 (BAER) 15 FEBRUARY 1937</td> <td>1, 15, 19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US, A, 4,326,042 (OSTERTAG) 04 MAY 1982</td> <td>1, 15, 19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US, A, 4,158,074 (UCHIYAMA ET AL) 12 JUNE 1979</td> <td>1, 15, 19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US, A, 3,026,220 (SOWARDS) 20 MARCH 1962</td> <td>1, 15, 19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US, A, 4,395,499 (ROSENSKI ET AL) 26 JULY 1983</td> <td>1 & 15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US, A, 3,932,320 (CAMELON ET AL) 13 JANUARY 1976</td> <td>1 & 15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US, A, 4,188,236 (ROBERTSON ET AL) 12 FEBRUARY 1980</td> <td>1 & 15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US, A, 4,738,892 (CANOVA) 19 APRIL 1988</td> <td>1 & 15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US, A, 3,656,981 (BESCHKE ET AL) 18 APRIL 1972</td> <td>15 & 19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US, A, 3,876,603 (MAKHLOUF) 08 APRIL 1975</td> <td>1, 15, 19</td> </tr> </tbody> </table>			Category	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.	A	US, A, 2,017,156 (BAER) 15 FEBRUARY 1937	1, 15, 19	A	US, A, 4,326,042 (OSTERTAG) 04 MAY 1982	1, 15, 19	A	US, A, 4,158,074 (UCHIYAMA ET AL) 12 JUNE 1979	1, 15, 19	A	US, A, 3,026,220 (SOWARDS) 20 MARCH 1962	1, 15, 19	A	US, A, 4,395,499 (ROSENSKI ET AL) 26 JULY 1983	1 & 15	A	US, A, 3,932,320 (CAMELON ET AL) 13 JANUARY 1976	1 & 15	A	US, A, 4,188,236 (ROBERTSON ET AL) 12 FEBRUARY 1980	1 & 15	A	US, A, 4,738,892 (CANOVA) 19 APRIL 1988	1 & 15	A	US, A, 3,656,981 (BESCHKE ET AL) 18 APRIL 1972	15 & 19	A	US, A, 3,876,603 (MAKHLOUF) 08 APRIL 1975	1, 15, 19
Category	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.																																	
A	US, A, 2,017,156 (BAER) 15 FEBRUARY 1937	1, 15, 19																																	
A	US, A, 4,326,042 (OSTERTAG) 04 MAY 1982	1, 15, 19																																	
A	US, A, 4,158,074 (UCHIYAMA ET AL) 12 JUNE 1979	1, 15, 19																																	
A	US, A, 3,026,220 (SOWARDS) 20 MARCH 1962	1, 15, 19																																	
A	US, A, 4,395,499 (ROSENSKI ET AL) 26 JULY 1983	1 & 15																																	
A	US, A, 3,932,320 (CAMELON ET AL) 13 JANUARY 1976	1 & 15																																	
A	US, A, 4,188,236 (ROBERTSON ET AL) 12 FEBRUARY 1980	1 & 15																																	
A	US, A, 4,738,892 (CANOVA) 19 APRIL 1988	1 & 15																																	
A	US, A, 3,656,981 (BESCHKE ET AL) 18 APRIL 1972	15 & 19																																	
A	US, A, 3,876,603 (MAKHLOUF) 08 APRIL 1975	1, 15, 19																																	
IV. CERTIFICATION Date of Making of this International Search Report 08 NOVEMBER 1990 28 JAN 1991 International Searching Authority ISA/US Signature of Authorized Officer Christopher Rogers																																			

Form PCT/US90/05236 (Rev. 11/87)

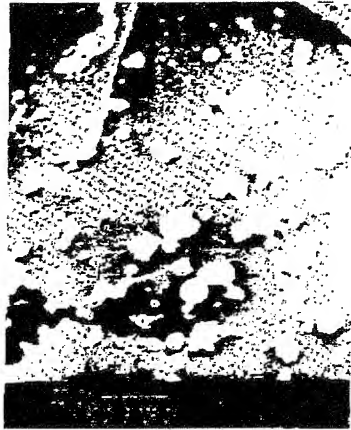


FIG. 4

International Application No. PCT/US90/05236

IV. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
A	US, A, 3,451,835 (GANTER ET AL) 24 JUNE 1969	1, 15, 19
A	US, A, 3,843,571 (FITZGERALD) 22 OCTOBER 1974	1, 15, 19
A	US, A, 4,655,107 (MICALE) 12 MAY 1987	1, 15, 19

Form PCT/US90/05236 (Rev. 11/87)

第1頁の続き

⑤Int. Cl. *

C 09 C 1/64
3/10

識別記号

P B N
P B W

庁内整理番号

6904-4 J
6904-4 J

⑥発 明 者

ジェンキンス、ウィリアム、ジ
ー

アメリカ合衆国、ペンシルヴェニア、プリマス、チャーチ・ストリ
ート 152